

液液抽出後固液分離分析法

—N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン-ナフタレン

抽出による鉄(Ⅲ)およびバナジウム(V)の吸光光度定量—

清水 正明^{*}・広田 泰次郎^{*}・佐竹 正忠^{*}

**Solid-Liquid Separation after Liquid-Liquid Extraction.
—Spectrophotometric Determination of Iron (Ⅲ) and
Vanadium (V) after Extraction of Their BPA Complexes
with Molten Naphthalene—**

Masaaki SHIMIZU, Taiziro HIROTA, Masatada SATAKE

(Received Apr. 12, 1976)

A new method is described for the spectrophotometric determination of small amounts of iron (Ⅲ) and vanadium (V) after extraction of their BPA complexes with molten naphthalene. Iron (Ⅲ) and vanadium (V) react with N-benzoyl-phenylhydroxylamine to form water-insoluble reddish brown and purplish red precipitates, respectively, which are easily extracted into molten naphthalene. After extraction, the very fine solidified naphthalene crystals is dissolved in dimethylformamide and the absorbance of the resultant solution measured against a reagent blank, and small amounts of iron (Ⅲ) and vanadium (V) are determined under the optimum conditions. The other factors such as pH, amounts of reagent and naphthalene, stability are investigated, and the molar absorptivity, sensitivity and coefficient of variation evaluated.

1. 緒 言

N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン (以下BPAと略記) は銅, アルミニウム, ビスマス, チタン¹⁾²⁾, 鉄(Ⅲ)³⁾, バナジウム(V)⁴⁾⁵⁾ など各種金属イオンと反応して水に不溶性の金属錯体を生成する。これら金属錯体の中で, 特にバナジウムは鋭敏な赤紫色の沈殿を作り, クロロホルム, ベンゼン, 四塩化炭素などの有機溶媒に抽出されるので, バナジウムのすぐれ

た選択的比色試薬となり, 鉄鋼(JISG 1221) アルミニウム(JIS H 1362), 鉄鋼石(JIS M 8225)のほか, 塩(日本専売公社塩試験法)中のバナジウムの比色定量に採用されている。

著者らはこれら水に不溶性の金属錯体を常温で固体であるが, 高温で液体となりうるような有機化合物, 例えばナフタレンを用いて上記金属を抽出定量する方法について検討した。その結果鉄(Ⅲ)はpH3.4~8.8

* Division of Applied Science

で赤褐色の、またバナジウムは pH 2.0~3.5 で赤紫色の水に不溶性の錯体を生成するので、これを融解したナフタレンに抽出し放冷固化して得られる着色ナフタレン結晶をジメチルホルムアミドに溶かせば、鉄、バナジウムが分光光度法によって定量できることがわかったので、その結果について詳細に報告する。

2. 実験

2.1 装置

吸光度の測定には日立 124 型ダブルビーム分光光度計を使用し、光路長 10mm のガラスセルで測定した。また、pH の測定は東亜電波 HM-9A 型ガラス電極 pH メーターを使用した。

2.2 試薬

各種金属標準溶液：和光純薬製原子吸光分析用試薬 (1000 ppm) を純水で適宜希釈して用いた。

BPA 溶液：BPA 0.2g をエチルアルコール 100ml に溶かして 0.2% 溶液とした。

緩衝溶液：1M 酢酸と 1M 酢酸ナトリウム溶液を適量混合したものを使用した。

ナフタレン、DMF、エタノール：和光純薬製特級試薬を用いた。

2.3 定量操作

気密のよい 80ml 共せん付き三角フラスコ中に金属標準溶液をとり、これに純水約 20ml、1M 酢酸緩衝溶液 2.0ml および 0.2% BPA-エタノール溶液 2.0ml を加えてよく混合し、約 60°C に加温した温浴上で 20 分間加温熟成させた。熟成後ナフタレンを 2.0g 加えて、90°C に加温した湯浴中でナフタレンを融解し激しく振とうさせたのち放冷し、固化した着色ナフタレンをろ別したのち、純水でじゅうぶん洗浄する。洗浄後ナフタレン混合物を乾いたろ紙上に広げて乾燥させ、これを DMF に溶かして 10ml とした。この溶液の一部をセルに移し、金属を含まないから試験溶液を対照として吸光度を測定し金属を定量した。

3. 結果

3.1 試薬および金属-BPA錯体のナフタレン-DMF 溶液の吸収曲線

BPA および金属-BPA 錯体のナフタレン-DMF 溶液の吸収曲線を Fig. 1 に示す。これより鉄錯体の場合は波長 437nm、バナジウム錯体の場合は波長 440nm に吸収極大を示す。試薬ブランクは波長 390nm 以上

では吸収はほとんどみられない。したがって本実験では鉄の場合は 437nm、バナジウムの場合は 440nm を測定波長とした。

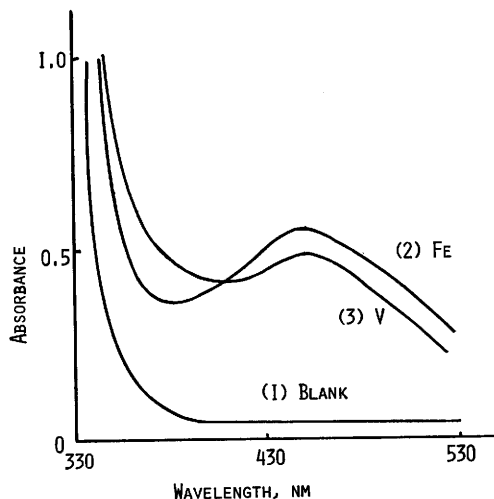


Fig. 1 Absorption spectra of BPA and metal complexes in naphthalene-dimethylformamide solution

(1) 0.2% BPA: 2.0ml; pH: 5.0

(2) Fe: 50 μ g; 0.2% BPA: 2.0ml; pH: 5.0

(3) V: 100 μ g; 0.2% BPA: 2.0ml; pH: 3.0

Reference: Water

3.2 吸光度に及ぼす pH の影響

鉄 (■) 50 μ g あるいはバナジウム (▼) 100 μ g を含む BPA 錯体をナフタレン中に抽出させたのちの水溶液の pH (室温) と抽出されたナフタレン混合物を DMF に溶かした溶液の吸光度との関係を Fig. 2 に示す。これより鉄 (■) では pH 3.4~8.8、バナジウム (▼) では pH 2.0~3.5 で一定の吸光度を示すことがわかる。したがって本実験では鉄 (■) では pH 5.0、バナジウム (▼) では pH 3.0 に調節した。

3.3 吸光度に及ぼす試薬濃度の影響

鉄 (■) あるいはバナジウム (▼) 錯体について、0.2% BPA 溶液の添加量とナフタレン-DMF 溶液の吸光度との関係を Fig. 3 に示す。これよりいずれの金属でも 0.2% BPA 溶液の添加量が増加するにつれて吸光度も増加するが、バナジウム (▼) では 0.2% BPA 溶液 1.0~3.0ml、鉄 (■) では 0.2% BPA 溶液 1.3~3.0ml ではば一定の吸光度を示した。したがって本実験では 0.2% BPA 溶液の添加量をいずれの金属についても 2.0ml とした。

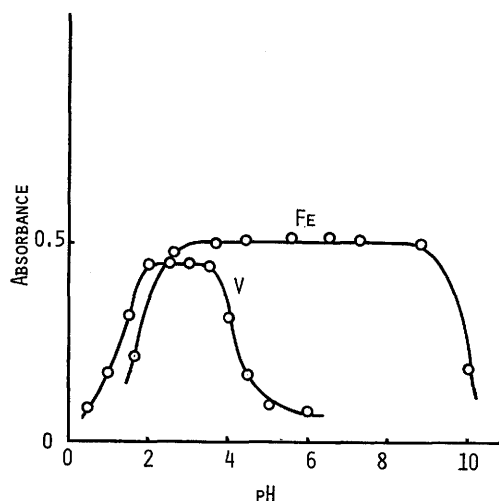


Fig. 2 Effect of pH on absorbance
Fe : $50\mu\text{g}$; 0.2% BPA: 2.0ml ;
Wavelength : 437nm
V : $100\mu\text{g}$; 0.2% BPA: 2.0 ml ;
Wavelength: 440nm
Reference : Reagent blank

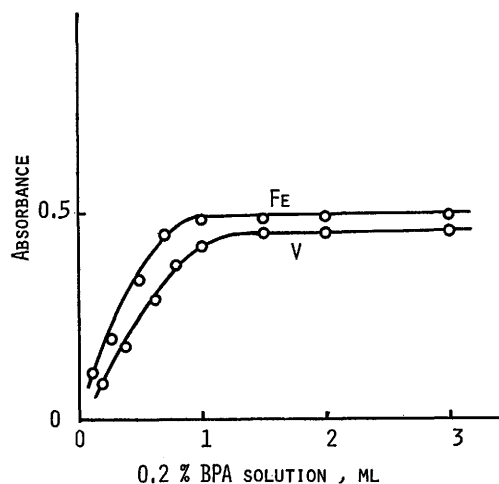


Fig. 3 Effect of reagent concentration on absorbance
Fe: $50\mu\text{g}$; pH:5.0; Naphthalene: 2.0g
V: $100\mu\text{g}$; pH:3.0; Naphthalene: 2.0g
Reference: Reagent blank

3.4 吸光度に及ぼすナフタレンの添加量の影響

バナジウムあるいは鉄-BPA 錯体を高温で水溶液中から融解したナフタレン中に抽出する場合のナフタレンの添加量 (0.5~2.5g) とナフタレン-DMF 溶液の吸光度との関係を Fig. 4 に示す。これよりバナジウ

ムではナフタリン添加量が 0.5~2.0g, 鉄ではナフタレン添加量が 0.5~2.5g で一定の吸光度を示すことがわかった。したがって本実験ではいずれの金属についてもナフタレンの添加量を 2.0g とした。

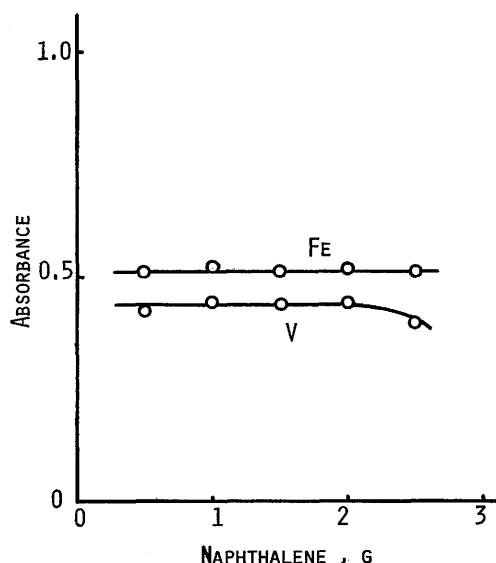


Fig. 4 Effect of addition of naphthalene on absorbance
Fe : $50\mu\text{g}$; Wavelength : 437nm ;
pH : 5.0
V : $100\mu\text{g}$; Wavelength : 440nm ;
pH : 3.0
Reference : Reagent blank

3.5 吸光度に及ぼす緩衝溶液の添加量の影響

鉄 (Ⅲ) $50\mu\text{g}$ あるいはバナジウム (Ⅴ) $100\mu\text{g}$ を含む溶液に 0.2%BPA 溶液 2.0ml と 1M緩衝溶液を加え, 2.3 の実験操作に従ってナフタレン抽出を行なう場合の1M緩衝溶液の添加量 (0.5~4.0 ml) とナフタレン抽出後の ナフタレン-DMF 溶液の吸光度との関係を Fig. 5 に示す。これよりいずれの金属でも 1M緩衝溶液の添加量にはほとんど影響は認められなかった。したがって本実験では 1M緩衝溶液の添加量をいずれの金属についても 2.0ml とした。

3.6 吸光度に及ぼす熟成時間の影響

鉄 (Ⅲ) $50\mu\text{g}$ あるいはバナジウム (Ⅴ) $100\mu\text{g}$ に 0.2% BPA 溶液 2.0ml, 1M緩衝溶液 2.0ml を加え全量を約 30ml とする。これを 60~70°C の温浴上で加温熟成させ, 2.3 の実験操作に従って抽出操作を行なう場合の熟成時間とナフタレン抽出後のナフタレン-DMF溶液の吸光度との関係を Fig. 6 に示す。これ

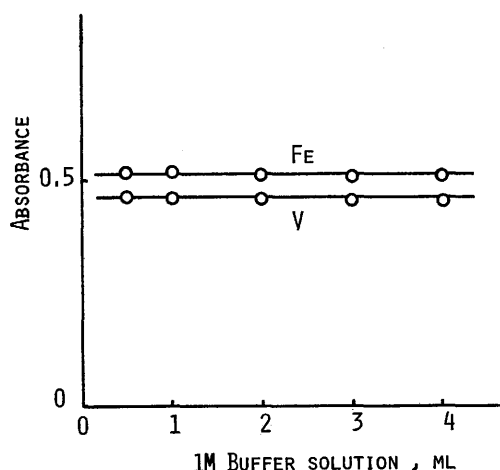


Fig.5 Effect of addition of buffer solution on absorbance

Fe: 50 μ g; 0.2% BPA: 2.0ml; pH: 5.0

V: 100 μ g; 0.2% BPA: 2.0ml; pH: 3.0

Reference: Reagent blank

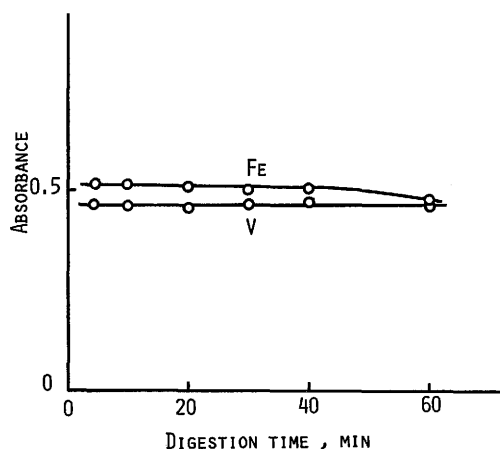


Fig.6 Effect of digestion time on absorbance

Fe: 50 μ g; Wavelength: 437nm; pH: 5.0

V: 100 μ g; Wavelength: 440nm; pH: 3.0

Reference: Reagent blank

より鉄(■)の場合には5~40分の間では吸光度にはほとんど変化は認められないが、それ以上の熟成では徐々に減少していく。バナジウム(V)の場合には5~60分の間では吸光度には変化は認められなかった。したがって本実験ではいずれの金属についても熟成時間を20分とした。

3.7 検 量 線

以上の実験結果から得られた最適条件をもとにして各種濃度の金属量に対するナフタレン-DMF溶液の吸光度を測定した結果を Fig.7 に示す。これより5~100 μ gまでの鉄および 12~220 μ g までのバナジウム量と吸光度との間に直線関係が成立することがわかる。また検量線より得られるモル吸光係数、感度、精度をTable I に示す。

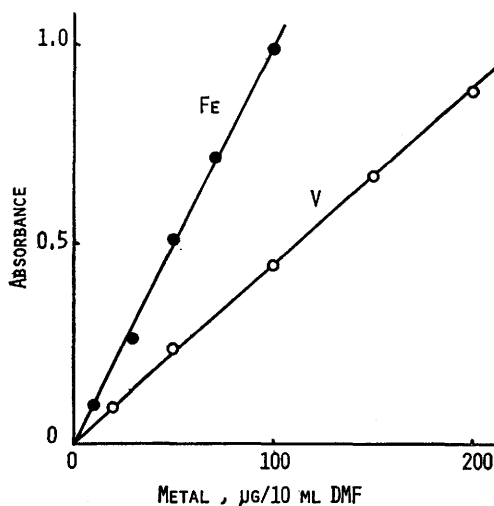


Fig.7 Calibration curves for metals

●: Fe; pH: 5.0 Wavelength: 437nm; naphthalene 2.0g

○: V; pH: 3.0 Wavelength: 440nm; naphthalene 2.0g

Reference: Reagent blank

Table I Spectrophotometric determination of metals in naphthalene-DMF

Metals	Max. Wavelength (nm)	pH of extraction	Amount of reagent(ml)	Molar absorptivity ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Sensitivity ($\mu g/ml$)	Relative standard deviation (%)
Fe(■)	437	3.4—8.8	1.0—3.0	5.7×10^3	0.089	1.2
V(V)	440	2.0—3.5	1.0—3.0	2.3×10^3	0.222	1.5

3.8 共存イオンの影響

鉄(Ⅲ) 50 μ g あるいはバナジウム(V) 100 μ g を含む溶液に種々のアルカリ塩類および金属イオン類を共存させ、2.3の実験操作に従って、鉄あるいはバナジウム-BPA 錯体を融解したナフタレン中に抽出させ、放冷固化したナフタレン混合物をDMFに溶かし、吸光度を測定し各金属の定量値に及ぼす妨害作用について検討した結果をTable II および IIIに示す。これよりアルカリ塩類では鉄(Ⅲ)を定量する場合、リン酸二ナトリウム、クエン酸ナトリウム、酒石酸、ヨウ化カリウム、リン酸一カリウムが、またバナジウム(V)を定量する場合、シュウ酸アンモニウム、クエン酸ナトリウム、酒石酸、硝酸カリウムが負の誤差を与える。金属イオン類では鉄(Ⅲ)を定量する場合、カドミウム、クロム、亜鉛が、またバナジウム(V)を定量する場合、クロム、亜鉛、ニッケル、カドミウム、マンガンが正の誤差を与えることがわかった。したがって、これらのイオンが共存する場合にはイオン交換剤、いんべい剤を添加してあらかじめ除去しておく必要がある。

Table II Effect of diverse alkali salt

Alkali salt	Added(mg)	Absorbance	
		Fe(Ⅲ)	V(V)
—	—	0.520	0.470
CH ₃ COONa	{ 10	0.522	0.467
	{ 100	0.533	0.472
NH ₄ Cl	{ 10	0.522	0.472
	{ 100	0.517	0.477
Na ₂ SO ₄	{ 10	0.519	0.474
	{ 100	0.545	0.482
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	{ 10	0.465	0.424
	{ 100	0.497	0.284
KSCN	{ 10	0.523	0.471
	{ 100	0.503	0.459
Na ₂ HPO ₄	{ 10	0.501	0.466
	{ 100	0.380	0.444
Na ₃ -Citrate•2H ₂ O	{ 10	0.381	0.305
	{ 100	0.377	0.177
Na ₂ -tartrate •2H ₂ O	{ 10	0.520	0.444
	{ 100	0.381	0.223
KI	{ 10	0.476	0.480
	{ 100	0.389	0.467
KH ₂ PO ₄	{ 10	0.509	0.422
	{ 100	0.372	0.420
NaCl	{ 10	0.520	0.474
	{ 100	0.528	0.464
KNO ₃	{ 10	0.474	0.383
	{ 100	0.470	0.390

Table III Effect of diverse metal ions

Ion	Added(mg)	Absorbance	
		Fe(Ⅲ)	V(V)
—	—	0.520	0.470
Mg(Ⅱ)	{ 1	0.539	0.466
	{ 10	0.532	0.478
Ni(Ⅱ)	{ 1	0.534	0.511
	{ 10	0.541	0.515
Cd(Ⅱ)	{ 1	0.544	0.494
	{ 10	0.549	0.516
Mn(Ⅱ)	{ 1	0.542	0.517
	{ 10	0.547	0.555
Cu(Ⅱ)	{ 1	0.526	0.473
	{ 10	0.530	0.482
Pb(Ⅱ)	{ 1	0.528	0.477
	{ 10	0.522	0.474
Cr(VI)	{ 1	0.556	0.502
	{ 10	0.550	0.500
Zn(Ⅱ)	{ 1	0.554	0.496
	{ 10	0.558	0.494
Al(Ⅲ)	{ 1	0.532	0.466
	{ 10	0.520	0.460

Fe(Ⅲ): 50 μ g, Naphthalene: 2.0g,

wavelength: 437nm

V(V): 100 μ g, Naphthalene: 2.0g,

wavelength: 440nm

4. 結 語

鉄(Ⅲ) あるいはバナジウム(V) の BPA 錯体を融解したナフタレンによって抽出し、放冷後固化して得られるナフタレン混合物をジメチルホルムアミドに溶かして吸光光度法によって鉄(Ⅲ) あるいはバナジウム(V) を定量する方法を確立した。本法はクロロホルム、ベンゼン、四塩化炭素などの有機溶媒による抽出法と同様に定量することができる。また、これら錯体はナフタレンあるいはナフタレン-ジメチルホルムアミド溶液中でもきわめて安定である。

参 考 文 献

- 1) 石井一, 永長久彦: 分析化学, 17(1968), 976.
- 2) B. K. Afghan, R. G. Marrgatt, D. E. Ryan: Anal. Chim. Acta, 41 (1968) 131.
- 3) 石井一, 永長久彦: 分析化学, 17 (1968), 1296.
- 4) 永長久彦, 石井一: 分析化学, 17 (1968), 836.
- 5) 岩崎岩次, 小沢竹二郎, 吉田征子: 分析化学, 17 (1968), 986.